

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication : **2 718 431**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : **94 04244**

⑬ Int Cl<sup>6</sup> : C 04 B 35/00, 35/01, B 28 B 1/00

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑭ Date de dépôt : 11.04.94.

⑮ Priorité :

⑯ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 13.10.95 Bulletin 95/41.

⑰ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑱ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑴ Demandeur(s) : *ELF ATOCHEM (S.A.) — FR.*

⑵ Inventeur(s) : Carisey Thierry, Brandon David et  
Mace Jacques.

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire : Elf Atochem S.A. Département Propriété  
Industrielle A l'att: Chosson Patricia .

⑸ Procédé de préparation de bandes de matériaux composites comprenant des particules orientées.

⑹ L'invention a pour objet un procédé de préparation de  
bandes de matériaux composites comprenant des particu-  
les orientées, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il  
consiste:

- à utiliser une suspension aqueuse comprenant une ma-  
trice pulvérulente, des particules, un colloïde gélifiable et  
un dispersant, le cas échéant un dopant, pour former une  
bande dont les particules sont orientées
- et gélifier la bande au fur et à mesure de sa formation à  
l'aide d'un agent gélifiant.

FR 2 718 431 - A1

BEST AVAILABLE COPY



**PROCEDE DE PREPARATION DE BANDES DE MATERIAUX COMPOSITES**  
**COMPRENANT DES PARTICULES ORIENTEES**

5

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de matériaux composites se présentant sous forme de bandes comprenant des particules orientées.

10 On a déjà décrit des procédés permettant de former des bandes de matériaux comprenant des particules orientées.

Dans US 4,996,177, on prépare des matériaux en alumine par coulage en bande à l'aide d'une suspension aqueuse comprenant des plaquettes d'alumine et au moins un matériau organique polymérique choisi parmi l'alcool vinylique, le  
15 polyvinylbutyral et les polyéthylèneglycols.

Pour préparer des bandes de matériaux composites présentant des particules de taille importante orientées au sein de petites particules de forme différente qui constituent la matrice, on emploie généralement une quantité de composés organiques importante afin d'obtenir une bande qui soit à la fois  
20 homogène et manipulable. Or, une forte concentration en ces composés dans la bande est préjudiciable à certaines propriétés mécaniques du matériau composite formé.

Il a maintenant été trouvé un nouveau procédé de préparation de bandes de matériaux composites mettant en oeuvre une faible quantité de composés  
25 organiques, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste :

- à utiliser une suspension aqueuse comprenant une matrice pulvérulente, des particules, un colloïde gélifiable et un dispersant, le cas échéant un dopant, pour former une bande dont les particules sont orientées
- et gélifier la bande au fur et à mesure de sa formation à l'aide d'un agent  
30 gélifiant.

Par "particules", on entend désigner ici des particules de forme aciculaire ou tabulaire ayant respectivement une longueur ou un diamètre compris entre 1  $\mu$ m et 2,5 mm et dont le rapport longueur/diamètre ou diamètre/épaisseur est supérieur à  
35 3.

A titre purement illustratif, le procédé et le dispositif permettant sa mise en oeuvre sont présentés sur la figure 1 annexée.

Les explications qui vont suivre permettront de constater que, dans le procédé conforme à l'invention, le dispositif assure au moins les fonctions :

- de former la bande,
- d'orienter les particules,
- de gélifier la bande immédiatement après sa formation.

Le dispositif schématisé en coupe longitudinale sur la figure 1 est  
 5 destiné à fonctionner de manière sensiblement horizontale. Il comprend essentiellement un compartiment 1 formant réservoir, généralement métallique, dans lequel est placé un racloir 2. Un deuxième compartiment 3, adjacent à la paroi du racloir 2 supporte un réservoir 4 prolongé par un conduit 5 dont l'orifice débouche au niveau de la sortie 6 du compartiment 1.

10 Le débit du réservoir 4 est avantageusement régulé par la vanne 7.

Le dispositif est destiné à fonctionner sur un support 8 sensiblement plan. La distance entre le fond du racloir 2 et le support 8 est généralement contrôlée au moyen de vis micrométriques (non représentées).

Le compartiment 1 est généralement muni d'une attache 9 reliée à un  
 15 moteur électrique (non représenté), ce qui permet d'appliquer au dispositif un mouvement de translation dans le sens indiqué sur la figure 1.

Avant sa mise en fonctionnement, le dispositif est alimenté au moyen d'une suspension [a] placée dans le compartiment 1 et d'un agent gélifiant [b] placé dans le réservoir 4.

20 La suspension [a] du procédé selon l'invention consiste généralement en une suspension aqueuse renfermant une matrice pulvérulente, des particules, un colloïde gélifiable et un dispersant, le cas échéant un dopant.

La matrice pulvérulente est généralement choisie parmi les poudres de  
 25 céramiques frittées à base de  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , mullite,  $UO_2$ ,  $CeTzP^{(*)}$ ,  $YTzP^{(**)}$ , hydroxyapatite, titanate d'aluminium et de verre.

La matrice pulvérulente peut également être choisie parmi les poudres métalliques à base de Ni, Fe, Cu, Zn, Mg, Ti, Al et leurs alliages, ainsi que les composés intermétalliques tels  $Ti_3Al$ ,  $FeSi_2$  et  $MoSi_2$ .

Les particules sont généralement choisies parmi une large gamme de  
 30 particules pour autant qu'elles soient compatibles avec la matrice utilisée.

On utilise en général des particules en céramique telles que les whiskers en SiC ou  $Al_2O_3$ , les fibres courtes monocristallines ou polycristallines à base de  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-B_2O_3-(SiO_2)$ ,  $TiB_2$  et  $B_4C$ .

Avantageusement, on choisit des particules dont le rapport  
 35 longueur/diamètre ou diamètre/épaisseur est compris entre 5 et 40.

On peut encore utiliser tout mélange de particules précitées, de nature et de forme différentes.

(\*) zirconne tétragonale polycristalline stabilisée au cérium.

(\*\*) zirconne tétragonale polycristalline stabilisée à l'yttrium.

Le colloïde gélifiable est généralement choisi parmi les substances susceptibles de former un réseau macromoléculaire sous l'action d'un agent gélifiant.

5 A titre d'exemples de telles substances, on peut citer l'acide alginique et les alginates, notamment de sodium, ainsi que la pectine. Préférentiellement, on utilise l'alginate de sodium.

Le dispersant est généralement choisi parmi les composés susceptibles d'améliorer la dispersion de particules solides contenues dans une suspension aqueuse.

10 De tels dispersants, bien connus de l'homme du métier de l'invention, sont le plus souvent constitués d'un mélange de polyélectrolytes ou de sels d'acides polyacryliques. A titre d'exemple, on peut citer le Dolapix PC85 commercialisé par la société Zschimmer & Schwarz.

Le dopant est généralement choisi parmi les composés renfermant un métal  
15 tel que Cr ou Mg, notamment sous forme d'oxydes ou de précurseurs d'oxydes. De préférence on utilise le nitrate ou l'acétate de Cr ou de Mg.

D'une manière générale, on réalise la suspension [a] en mélangeant la matrice pulvérulente, les particules, le colloïde gélifiable et le dispersant, le cas échéant le dopant, et l'eau selon les méthodes connues du domaine de l'invention.  
20 On peut, par exemple, réaliser le mélange dans un broyeur à billes.

Lorsque le colloïde gélifiable est l'acide alginique ou un alginate, on préfère l'utiliser sous forme de solution faiblement concentrée, laquelle solution est avantageusement préparée à une température comprise entre 30 et 40°C.

D'une manière générale, la suspension [a] est préparée en mélangeant :  
25 - de 35 à 80 % en poids d'un mélange constitué par la matrice pulvérulente et les particules, la proportion en volume des particules dans ledit mélange variant de 1 à 35 %,

- de 0,8 à 2,5 % en poids de colloïde gélifiable,  
- de 0,15 à 0,75 % en poids de dispersant,  
30 - et jusqu'à 0,075 % en poids de dopant.

Afin de prévenir la formation de bulles dans la bande formée, on procède généralement au dégazage de la suspension sous une pression réduite, par exemple à l'aide d'une trompe à eau.

La viscosité de la suspension est généralement comprise entre 1 et 50 Pa.s  
35 et de préférence entre 5 et 15 Pa.s.

L'agent gélifiant [b] est généralement choisi parmi les composés susceptibles de provoquer la gélification du colloïde gélifiable.

Ainsi, lorsque le colloïde gélifiable est l'acide alginique ou un alginat, on utilise en général des composés renfermant au moins un cation dont le rayon ionique est proche de 1 Å. A titre d'exemple de tels cations, on peut citer Ca, Ba, Sr, Ce, Y et les lanthanides. Généralement, on utilise de tels composés se présentant

5 sous forme d'acétate, de nitrate ou de chlorure.

Lorsque le colloïde gélifiable est la pectine, on utilise un agent gélifiant choisi parmi les acides organiques tel l'acide acétique.

L'agent gélifiant est généralement mis en oeuvre sous forme de solution aqueuse soit saturée lorsqu'il s'agit d'un composé cationique, soit ayant un pH

10 compris entre 1 et 5 lorsqu'il s'agit d'un acide.

Dans les conditions de fonctionnement, le dispositif de la figure 1 se déplace selon le sens indiqué par la flèche. Au cours du déplacement, la suspension [a] est guidée entre la partie inférieure du racloir 2 et le support 8, formant une bande [c] dont l'épaisseur, constante, peut varier de 0,1 à 2,5 mm. L'agent gélifiant arrivant au

15 contact de la partie supérieure de la bande ainsi formée provoque la gélification de celle-ci.

On obtient une bande gélifiée [d] dont les particules sont orientées et cette orientation est telle que leur grand axe ou leur plan de base est parallèle au plan du support 8.

20 La bande [d] reposant sur le support 8 est généralement placée dans un bac contenant de l'eau afin d'éliminer l'excès d'agent gélifiant.

La bande ainsi obtenue est susceptible de nombreuses applications. Elle peut notamment servir à la fabrication d'articles frittés utilisés par exemple dans les domaines de l'électronique, de l'électromécanique et de la thermomécanique.

25 Les exemples suivants permettront d'illustrer l'invention.

### EXEMPLE 1

Dans un broyeur à billes, on place 2,5 g de plaquettes d'alumine alpha de diamètre compris entre 3 et 7 µm et d'épaisseur comprise entre 0,6 et 1 µm (grade S

30 ou T'0 - Elf Atochem S.A.), 67,4 mg de d'acétate de Cr (K & K Laboratories ICN), 75 mg de nitrate de Mg (Riedel-de Haën), 0,753 g d'alginate de sodium (Fluka Chemie AG), 0,5 g de Dolapix PC 85 (Zschimmer & Schwarz) et 45,8 g d'eau distillée. On actionne le broyeur pendant 2 h et on ajuste périodiquement le pH du mélange à 10 par ajout d'hydroxyde d'ammonium (Palacid Ltd). Au mélange ainsi obtenu,

35 préalablement soumis à un traitement par ultrasons de 8 cycles de 30 s à 300 W (VC 600 W Sonics & Materials), on ajoute 97,36 g de poudre d'alumine alpha (AKP 50 - Sumitomo) ayant une pureté de 99,99 %, une surface spécifique comprise entre 9 et 15 m<sup>2</sup>/g et des particules présentant un diamètre compris entre 0,1 et 0,3 µm.

Après 20 h de traitement dans le broyeur à billes, on récupère une barbotine qui est dégazée sous pression réduite. Cette barbotine présente une viscosité égale à 10 Pa.s (Viscosimètre Brookfield DVII)

On utilise le dispositif de la figure 1 posé sur un support 8 en Téflon® incliné de 5° par rapport au plan horizontal. On verse la barbotine dans le réservoir 1 et une solution aqueuse saturée de chlorure de calcium (Riedel-de Haën) dans le réservoir 4. Le dispositif est entraîné par un moteur électrique à la vitesse de 30 m/min.

On obtient une bande crue (longueur : 1 m; largeur : 6 cm; épaisseur 1 mm) que l'on lave à l'eau.

L'orientation des plaquettes d'alumine dans la bande ainsi obtenue est présentée dans la figure 2.

### EXEMPLE 2

On procède dans les conditions de l'exemple 1 en présence de plaquettes présentant un diamètre compris entre 15 et 25  $\mu\text{m}$  et une épaisseur comprise entre 1 et 4  $\mu\text{m}$  (Grade T3 - Elf Atochem S.A).

On récupère une bande dont les plaquettes d'alumine présentent une orientation similaire à celle présentée dans la figure 2.

### EXEMPLE 3

On procède dans les conditions de l'exemple 1 en présence de 10 g de plaquettes et 89,86 g d'alumine alpha.

On récupère une bande dont les plaquettes d'alumine présentent une orientation similaire à celle présentée dans la figure 2.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de bandes de matériaux composites comprenant  
5 des particules orientées, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à :
- a) utiliser une suspension aqueuse comprenant une matrice pulvérulente, des particules, un colloïde gélifiable et un dispersant, le cas échéant un dopant, pour former une bande dont les particules sont orientées
  - b) gélifier la bande au fur et à mesure de sa formation à l'aide d'un  
10 agent gélifiant.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on utilise une matrice en céramique ou métallique.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que la matrice en céramique est choisie parmi les poudres à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , mullite,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{CeTzP}$ ,  $\text{YTzP}$ , hydroxyapatite, titanate d'aluminium et de verre.
- 20 4. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que la matrice métallique est choisie parmi les poudres à base de Ni, Fe, Cu, Zn, Mg, Ti, Al et leurs alliages, et les composés intermétalliques tels  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeSi}_2$  et  $\text{MoSi}_2$ .
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 à caractérisé en ce que les particules sont choisies parmi les whiskers en  $\text{SiC}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les fibres courtes monocristallines ou polycristallines à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(SiO}_2\text{)}$ ,  $\text{TiB}_2$  et  $\text{B}_4\text{C}$ .
- 30 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que les particules présentent un rapport longueur/diamètre ou diamètre/épaisseur compris entre 5 et 40.
- 35 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le colloïde gélifiable est choisi dans le groupe constitué par l'acide alginique, les alginates et la pectine.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le dispersant est un mélange de polyélectrolytes ou de sels d'acides polyacryliques.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que l'agent gélifiant est choisi parmi les composés renfermant au moins un cation Ca, Ba, Sr, Ce, Y ou de la série des lanthanides lorsque le colloïde gélifiable est l'acide alginique ou un alginat, ou un acide organique lorsque le colloïde gélifiable est la pectine.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que l'on utilise une suspension aqueuse comprenant :
- de 35 à 80 % en poids d'un mélange constitué par la matrice pulvérulente et les particules, la proportion en volume des particules dans ledit mélange variant de 1 à 35 %,
  - de 0,8 à 2,5 % en poids de colloïde gélifiable,
  - de 0,15 à 0,75 % en poids de dispersant,
  - et jusqu'à 0,075 % en poids de dopant.

15





2/2



Figure 2

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 501882  
FR 9404244

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP-A-0 479 553 (SAGA PREFECTURE) * revendications 1,2 * * page 2, ligne 48 - ligne 54 * * page 3, ligne 13 - ligne 41 *	1-9
A	---	10
Y	JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol.76, no.5, 1993 pages 1294 - 1301 HUANG X. N. & NICHOLSON P. S. 'Mechanical properties and fracture toughness of alpha Al2O3-platelet-reinforced Y-PSZ composites at room and high temperatures' * abrégé * * page 1294: 'I.Introduction. II.Experimental procedure.' * * page 1300: 'Conclusion' *	1-3,5-9
Y	CERAMIC ENGINEERING & SCIENCE PROCEEDINGS, vol.14, no.9-10, 1993 pages 1199 - 1208 TUFFE S.C. & AL. 'Processing and mechanical properties of alumina platelet reinforced molybdenum disilicide laminates' * abrégé * * page 1203: 'Quantitative analysis of platelet alignment' *	1,2,4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 436 (C-1096) 12 Août 1993 & JP-A-05 097 504 (TAKEDA CHEM IND LTD) 20 Avril 1993 * abrégé *	1,7,9,10
---		
-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
2 Décembre 1994		Rigondaud, B
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

RPO FORM 1500 (12.92) (P04C13)

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 501882  
FR 9404244

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol.75, no.12, 1992 pages 3346 - 3352 CHOU Y. S. & D. J. GREEN 'Silicon carbide platelet/alumina composites: I.Effect of forming technique on platelet orientation' * abrégé * * page 3348: 'III.Results and discussion, (1) Characterization of SiC platelets.' * pages 3348,3349: 'III.Results and discussion, (3) Orientation of platelets in green bodies'. * page 3351: 'summary and conclusions' *	1-3,5,6
A	JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol.10, 1992 pages 263 - 271 CLAASSEN T. & CLAUSSEN N. 'Processing of ceramic-matrix/platelets composites by tape casting and lamination' * le document en entier *	1-3,5,6
A	EP-A-0 408 906 (AQUALON COMPANY) * le document en entier *	1,8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.5)
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
2 Décembre 1994		Rigondaud, B
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 150 (03.92) (P04C5)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**